

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-23617

(P2001-23617A)

(43)公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/04
4/02
4/58
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/04
4/02
4/58
10/40

テ-マコ-ト*(参考)

A 5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
5 H 0 2 9
Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-192275

(22)出願日

平成11年7月6日(1999.7.6)

(71)出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72)発明者 数原 学

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72)発明者 湯川 めぐみ

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74)代理人 100103584

弁理士 角田 衛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】高温で使用でき、電気容量が大きく充放電サイクル耐久性に優れる高エネルギー密度のリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (M はAl、Fe、Co、Ni、Mg又はCrの1種以上で、 $0 < x \leq 1$ 。
 $1.0 \leq y \leq 1.5$) で表される正極活物質と、負極活物質と、リチウムイオン含有有機電解質とを備えたりチウム二次電池を、製造工程において 60~100°C にて 4.0~4.8V で充電する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表される（ただし、Mは、Al、Fe、Co、Ni、Mg及びCrからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、 $0 < x \leq 1$ 、 $1 < y \leq 1$ である。）複合酸化物を主成分とする正極活物質層と、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質層と、セバレータを介して対向させ、リチウムイオンを含有する有機電解液に含浸させた後、正極活物質層と負極活物質層の間に60～100°Cにて4.

0～4.8Vの電圧を印加することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表される（ただし、Mは、Al、Fe、Co、Ni、Mg及びCrからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、 $0 < x \leq 1$ 、 $1 < y \leq 1$ である。）複合酸化物を主成分とする正極活物質層と、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質層と、リチウムイオンと有機溶媒を含有するポリマー電解質を介して対向させた後、正極活物質層と負極活物質層の間に60～100°Cにて4.0～4.8Vの電圧を印加することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項3】4.0～4.8Vの電圧を印加する時間が、0.5時間～7日間である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項4】前記複合酸化物は、4.0～4.8Vの電圧を印加する前の状態において、单斜晶系の層状岩塩構造を有している請求項1、2又は3に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項5】請求項1、2、3又は4に記載の製造方法により得られるリチウム二次電池を60～85°Cで作動させることを特徴とするリチウム二次電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等の、リチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料としてリチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んである。そして、上記活物質を正極活物質とし、リチウムを吸蔵・脱離できる炭素材料等の負極活物質と組み合わせた、高電圧、高エネルギー密度のリチウム二次電池の開発が進められている。

【0003】一般に、上記のような正極活物質は、複合酸化物を構成する遷移金属の種類によって電気容量、リ

チウムイオンの吸蔵及び脱離の可逆性、作動電圧、安全性等の電極特性が異なる。

【0004】例えば、 LiCoO_2 及び $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のようにコバルトやニッケルを含む層状岩塩構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ140～160mAh/g及び190～210mAh/gと比較的高い容量密度を達成でき、かつ2.5～4.3Vの高い電圧域では良好な充放電特性を示す。しかし、電池を加温して充電した場合、充電された正極活物質と電解液の溶媒とが反応して電池が発熱しやすい問題、原料のコバルトやニッケルが高価なため活物質のコストが高い問題、2.5～3.5V領域での容量が低い問題等がある。

【0005】一方、比較的安価なマンガンを原料とする LiMn_2O_4 からなるスピネル型複合酸化物を活物質に用いたりチウム二次電池は、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応による電池の発熱は比較的起こりにくいが、容量が100～120mAh/gで上記のコバルト又はニッケルを含む正極活物質を使用した場合に比べ低い。また、常温では充放電サイクル耐久性があるが、3V未満の低い電圧領域で急速に劣化し、比較的高温の50～60°Cで使用する場合には充放電サイクル耐久性が乏しい。そのため、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及び LiMn_2O_4 を活物質に用いたりチウム二次電池は、安全性、充放電サイクル耐久性等の問題により、使用温度上限は60°Cとされ、通常は50°C以下で充電されている。

【0006】しかし、電力貯蔵等の用途では、熱収支の見地より60°C以上で安全かつ耐久性良く作動する二次電池が望まれているが、このような電池は未だ開発されていない。また、WO97/30487では、 LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池を製造する際に、2～30°Cの低温及び40～70°Cの高温にて開路電圧2.5～3.8Vでエージングすると、容量又は充放電サイクルによる劣化を改善できることが報告されているが、この方法を用いても容量の絶対値は低く、充分ではなかった。

【0007】一方、 LiMn_2O_4 は原理的に高い容量が期待できるため、有望視されている。 LiMn_2O_4 の構造は、 $\beta-\text{NaMnO}_2$ 型構造からなる斜方晶と $\alpha-\text{NaMnO}_2$ 型構造からなる層状岩塩構造の单斜晶が知られている。斜方晶 LiMn_2O_4 は、2V前後の低い電圧領域まで作動できるので LiMn_2O_4 より高い容量が期待できるが、充放電の繰り返しにより徐々にスピネル相に転移するため、充放電サイクル耐久性が乏しい問題がある。

【0008】 LiMn_2O_4 にFe、Ni、Co、Cr又はAlを添加した正極活物質が特開平10-134812に開示されているが、合成された $\text{LiMnM}^{\text{I}}\text{O}_2$ ($M^{\text{I}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Al}$) はいずれもX線回

折結果より斜方晶 LiMnO_2 構造を有しており、充放電サイクルの安定性は不十分である。

【0009】また、单斜晶系の LiMnO_2 も充放電の速度が遅く、充放電サイクルを10～30サイクル程度行わないと容量が発現しはじめない問題がある。具体的には、单斜晶系層状岩塩構造の $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ は、室温でC/5の放電速度での1～2サイクル目の容量は110mAh/gであるが、15サイクル後に150mAh/gに上昇すること、C/15の放電速度では容量が180mAh/gに上昇することが報告されている(Young-I. Jangら、*Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 13 (1998))。

【0010】また、单斜晶系層状岩塩構造及び斜方晶系 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ 、及び单斜晶系層状岩塩構造の LiMnO_2 は、いずれも55°Cにおいて1～2サイクル目の容量が10～150mAh/gであり、充放電サイクルが7～30サイクルにならないと容量が増大した状態で安定にならず、かつ到達容量が低く、また急速充放電すると急速に容量が低下する問題があることも報告されている(Yet-Ming Chiangら、*Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 107 (1999))。

【0011】单斜晶及び斜方晶 LiMnO_2 の製造方法としては、固相反応法による製造方法が上記2つの文献に記載されている。また、单斜晶 LiMnO_2 はリチウム以外のアルカリ金属の水酸化物を含むリチウム塩水溶液中でマンガン酸化物を水熱処理することにより直接製造する方法が報告されている(特開平11-21128)。しかし、この方法で得られたものを正極活物質としても高温で安定に作動できるリチウム二次電池は得られていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、広い電圧範囲で使用でき、高電流密度において容量が大きく、高エネルギー密度であり、充放電サイクル耐久性に優れ、高温作動が可能かつ安全性の高いリチウム二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表される(ただし、Mは、Al、Fe、Co、Ni、Mg及びCrからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、 $0 < x \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ である。)複合酸化物を主成分とする正極活物質層と、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質層とを、セパレータを介して対向させ、リチウムイオンを含有する有機電解液に含浸させた後、正極活物質層と負極活物質層の間に60～100°Cにて4.0～4.8Vの電圧を印加することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法を提供する。

【0014】また、本発明は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表される(ただし、Mは、Al、Fe、Co、Ni、Mg及びCrからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、 $0 < x \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ である。)複合酸化物を主成分とする正極活物質層と、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質層とを、リチウムイオンと有機溶媒を含有するポリマー電解質を介して対向させた後、正極活物質層と負極活物質層の間に60～100°Cにて4.0～4.8Vの電圧を印加することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明における $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表される複合酸化物におけるyは0.5以上1以下である。yが0.5未満であると容量が低下する。容量が大きかつサイクル耐久性に優れる二次電池を得るには、yは特に0.75～0.99、さらには0.90～0.97であることが好ましい。

【0016】本発明では、正極活物質層と負極活物質層とをセパレータを介して対向させ、特定の有機電解液を含浸させた後、充電する。又は、正極活物質層と負極活物質層とを特定のポリマー電解質を介して対向させた後、充電する。本発明の製造方法において正極活物質層と負極活物質層の間に60～100°Cにて4.0～4.8Vの電圧を印加してこの電圧範囲に保持する(以下、この操作を電圧保持という)工程は、上記の充電を60～100°Cにて4.0～4.8Vの電圧で行うことで実施してもよいし、上記の充電後に60～100°Cにて4.0～4.8Vの開路電圧を印加することで実施してもよい。

【0017】電圧保持温度が60°C未満であると電圧保持による容量増大効果及び急速充放電性能向上効果が少ない。また、電圧保持温度が100°Cを超えると電極や電解液の電気化学的劣化が著しくなる。電圧保持温度は70～90°Cが特に好ましい。また、電圧保持の電圧が4.0V未満であると電圧保持による容量増大効果及び急速充放電性能向上効果が少ない。電圧保持の電圧が4.8Vを超えると電極や電解液の電気化学的劣化が大きくなる。電圧保持の電圧は4.2～4.5Vが特に好ましい。

【0018】上記電圧保持の時間は特に限定されないが、0.5時間～7日間が好ましい。0.5時間未満であると容量増大効果が少ない。特に好ましくは2時間～5日間である。また、電圧保持の温度と電圧の関係は上記範囲内において、温度を高めに設定する場合は電圧を低めに設定し、温度を低めに設定する場合は電圧を高めに設定するとよい。

【0019】本発明における $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表される複合酸化物は、電圧保持前の状態において单斜晶系の層状岩塩構造又は斜方晶であるが、单斜晶系の層状岩塩構造である方が好ましい。单斜晶系の層状岩塩構造で

あると、本発明で得られるリチウム二次電池の充放電サイクル耐久性が高くなる。

【0020】本発明において電圧保持により容量が増大したり急速充放電性能が向上する理由は明確ではないが、 $L_i_xM_nyM_{1-y}O_2$ が充電によりリチウムが脱ドーピングした状態で60°C以上の高温に保持されると、結晶構造の何らかの変化が加速して起こるためと推察される。

【0021】本発明では電圧保持前の $L_i_xM_nyM_{1-y}O_2$ は単斜晶系の層状岩塩構造又は斜方晶であるが、製造工程における電圧保持後又は二次電池が製造された後の充放電サイクル後には、必ずしもとの層状岩塩構造又は斜方晶を保持する必要はない。 $L_i_xM_nyM_{1-y}O_2$ は、充放電サイクル後は、層状構造からかなりの程度非晶質に変化しており、スピネル相のX線回折スペクトルが得られる場合もあるが、容量向上等の高い効果が得られている。

【0022】本発明における正極活物質層は、例えば以下のように形成される。すなわち、リチウム-マンガン複合酸化物の粉末にアセチレンブラック、黒鉛、ケッテンブラック等のカーボン系導電材と結合材と結合材の溶媒又は分散媒を混合することによりスラリ又は混練物を形成し、スラリの場合は正極集電体に塗布し又は担持させ、混練物の場合はプレス圧延又は押圧して正極活物質層を正極集電体上に形成する。このとき、結合材にはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。正極集電体としてはアルミニウム箔、ステンレス鋼箔等が用いられる。

【0023】本発明において、正極活物質層の空隙率は27~37%であることが好ましい。空隙率が27%未満であると電解液が電極に含浸されにくくなり電池の内部抵抗が高くなりやすい。37%を超えると正極活物質層の体積が増加し、単位体積あたりの充放電容量が低下しやすい。空隙率は特に30~35%が好ましい。正極活物質層の空隙率は、正極活物質層を正極集電体上に形成してなる正極体をプレス圧延する際のプレス条件や、スラリ又は混練物を形成する際の溶媒又は分散媒の含量により制御できる。

【0024】本発明に用いる $L_i_xM_nyM_{1-y}O_2$ で表される複合酸化物は、例えば金属元素Mを含む化合物とマンガン化合物とリチウム化合物との混合物を固相法により500~1000°Cで焼成、又は100~300°Cで水熱合成することにより製造される。単斜晶系の層状岩塩構造を有する複合酸化物を得る場合は、リチウム元素及びリチウム以外のアルカリ金属の水酸化物を含有する水溶液中にマンガン化合物と金属元素Mを含む化合物とを加え、130~300°Cにて水熱合成することにより製造することが好ましい。

【0025】水熱合成で製造する場合、リチウム以外のアルカリ金属の水酸化物としては高濃度の水酸化カリウ

ム又は水酸化ナトリウムを含有していることが好ましい。また、マンガン化合物と金属元素Mを含む化合物とは、マンガンと金属元素Mの共沈水酸化物、共沈酸化物又は共沈オキシ水酸化物の状態でリチウムイオンとリチウム以外のアルカリ金属の水酸化物を含有する水溶液中に加えることが特に好ましい。

【0026】原料となるマンガン化合物としては、酸化物(Mn_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 等)又はその水和物、オキシ水酸化物等が挙げられる。またマンガン化合物中のマンガンの原子価は、3価であることが好ましい。マンガン化合物は、1種のものを単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。

【0027】また、リチウム-マンガン複合酸化物を固相法で製造する場合は、例えは硝酸マンガンと金属元素Mの硝酸塩とを含む水溶液にアンモニア等のアルカリを添加して共沈水酸化物を生成し、この共沈水酸化物の粉末を水酸化リチウム水溶液に分散させ、このスラリを蒸発乾固させて得られる固体物を、酸素分圧を 10^{-2} から 10^{-7} 気圧までの範囲に制御して800~960°Cで焼成することにより得られる。このとき、酸素分圧及び焼成温度を調整することにより、单斜晶と斜方晶をつくり分けることができる。

【0028】原料となる金属元素Mを含む化合物としては、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硝酸塩等が使用される。金属元素Mを含む化合物のかわりに単体金属Mを使用してもよい。これらは、1種のものを単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0029】本発明のリチウム二次電池において、有機電解液の溶媒又はポリマー電解質に含まれる有機溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーポネート、エチレンカーポネート(以下、ECという)等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーポネート、ジエチルカーポネート(以下、DECという)、エチルメチルカーポネート、メチルプロピルカーポネート、メチルイソプロピルカーポネート等が例示される。本発明では上記炭酸エステルを単独又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0030】有機電解液の溶質及びポリマー電解質に含まれる溶質としては、 $C_1O_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 等をアニオンとするリチウム塩が好ましく、これらのいずれか1種以上を使用することが好ましい。

【0031】ポリマー電解質を使用する場合は、上記有

機溶媒にフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えば、商品名：カイナー、アトケム社製）、特開平10-294131に開示されたフッ化ビニリデン／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体等を添加し、上記溶質を加えることによりゲル状のポリマー電解質として使用することが好ましい。

【0032】上記の有機電解液又はポリマー電解質において、リチウム塩からなる電解質は0.2～2.0モル／リットル含まれることが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5モル／リットルである。

【0033】本発明における負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、脱離可能な材料である。負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を中心とする酸化物、炭化ケイ素や炭化ホウ素等の炭化物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン等が挙げられる。炭素材料としては、有機物を様々な熱分解条件で熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土状黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等が使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。

【0034】負極活物質層は負極集電体上に形成されることが好ましく、負極集電体としては銅箔、ニッケル箔等が用いられる。また、有機電解液を使用する場合の正極活物質層と負極活物質層との間に介在するセパレータには、多孔質ポリエチレンフィルム、多孔質ポリプロピレンフィルム等が好ましく使用される。

【0035】本発明で得られるリチウム二次電池は特に60°C以上の高温で、従来品に比べて高エネルギー密度かつ高出力密度を有しているので、60～85°Cで作動させることが好ましい。したがって、特に周辺温度が比較的高温となりやすい電力貯蔵の用途、ロードレバリング、電気自動車、ハイブリッド自動車用主電源又は補助電源として有用である。本発明で得られるリチウム二次電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、コイン形等が用途に応じて選択される。

【0036】

【実施例】以下に実施例（例1～7）及び比較例（例8～13）により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0037】【例1】硝酸マンガンと硝酸クロムを含む水溶液に水酸化アンモニウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加熱、乾燥して、マンガン－クロム共沈水酸化物を得た。水酸化リチウム水溶液に上記マンガン－クロム共沈水酸化物を添加し、攪拌後溶媒を蒸発させ乾固して固体物を得た。この固体物を950°Cで3時間、常圧下、酸素分圧 10^{-6} 気圧にて焼成し、粉末を得た。

【0038】上記粉末のCu K α 線によるX線回折分析

の結果、 $2\theta = 18$ 度、37度、39度、45度、61度、65度及び67度に回折ピークが認められ、单斜晶相を有する空間群C₂/mに属する層状岩塙型のLiMnO₂構造であることがわかった。また、粉末の元素分析により、粉末はLi Mn_{0.95} Cr_{0.05} O₂であることがわかった。

【0039】上記粉末を正極活物質とし、正極活物質とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとを混合し（重量比で80/15/5）、トルエンを加えつつ混練し、シート状に形成した。このシートを直径13mmに打ち抜き、180°Cにて2時間真空乾燥した。アルゴングローブボックス内で上記シートを正極活物質層とし、直径18mmで厚さ20μmのアルミニウム箔正極集電体上に載置した。

【0040】セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンを用いた。また、厚さ500μmの金属リチウム箔を負極活物質層とし、負極集電体にはSUS316Lからなる箔を使用した。電解液にはLiPF₆を1モル／リットルとなるようにECとDECの1:1の混合溶媒に溶解した溶液を用いた。アルゴングローブボックス内で、SUS316Lからなるケースが正極側、SUS316Lからなるキャップが負極側となるように、正極活物質層と負極活物質層とをセパレータを介して対向させ集電体とともにケースに収容して、直径20mm、厚さ3.2mmのコインセルを組立てた。

【0041】このコインセルを用い、大気中、75°Cの恒温槽中にて、正極活物質1gあたり150mAの電流密度で4.3Vまで定電流充電し、その後4.3Vの定電圧で充電して充電開始後10時間で4.3Vの電圧印加を終了し、リチウム二次電池を得た。なお、この充電において、4.0V以上での保持時間は9.0時間であり、4.2V以上での電圧保持時間は8.5時間であった。

【0042】上記リチウム二次電池を50°Cにて正極活物質1gあたり30mAの電流密度で上限電圧4.3Vとして定電流充電し、50°Cにて正極活物質1gあたり30mAの電流密度で下限電圧2.0Vとして定電流放電し、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ202mAh/g、615mWh/gであった。さらに充放電サイクルを繰り返したところ、10サイクル目の放電容量と放電エネルギーはそれぞれ200mAh/g、608mWh/gを維持していた。

【0043】【例2】例1と同様にして得られたリチウム二次電池を、75°Cにて正極活物質1gあたり150mAの電流密度で2.0Vまで定電流で放電し、放電開始後10時間で放電を終了した。放電容量及び放電エネルギーはそれぞれ285mAh/g、720mWh/gであった。285mAh/gの放電容量のうち正極活物質1gあたり150mAの電流密度での放電容量は230mAh/gであり、急速放電性能も良好であった。

【0044】[例3] 例1と同様にして得られたリチウム二次電池を、6.5°Cにて正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で下限電圧2.0 Vとして定電流放電し、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ225 mAh/g、645 mWh/gであった。

【0045】[例4] 例1と同様にして得られたリチウム二次電池を、30°Cにて正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で下限電圧2.0 Vとして定電流放電し、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ130 mAh/g、420 mWh/gであった。

【0046】[例5] 充電を70°C、4.4 Vで行った以外は例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。このリチウム二次電池を50°Cにて正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で上限電圧4.3 Vとして定電流充電し、50°Cにて正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で下限電圧2.0 Vとして定電流放電し、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ195 mAh/g、592 mWh/gであった。

【0047】[例6] 硝酸クロムのかわりに硝酸鉄を使用した以外は例1と同様にしてリチウム-マンガン-鉄複合酸化物の粉末を得た。X線回折分析により生成した粉末は例1と同様に单斜晶系の層状岩塩型のLiMnO₂構造であることがわかった。また、粉末の元素分析により組成がLiMn_{0.95}Fe_{0.05}O₂であることがわかった。

【0048】例1と同様にコインセルを作製し、例1と同様に80°Cの恒温槽中にて、正極活物質1 gあたり1.50 mAの電流密度で4.3 Vまで定電流充電し、その後4.3 Vの定電圧で充電して充電開始後10時間で4.3 Vの電圧印加を終了しリチウム二次電池を得た。なお、この充電において4.0 V以上での電圧保持時間は8.8時間であり、4.2 V以上での電圧保持時間は8.3時間であった。

【0049】上記リチウム二次電池を用い、80°Cにて、正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で上限電圧4.3 Vとして定電流充電し、正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で下限電圧2.0 Vとして定電流放電し2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ233 mAh/g、638 mWh/gであった。

【0050】[例7] 硝酸クロムのかわりに硝酸アルミニウムを使用した以外は例1と同様にしてマンガン-アルミニウム共沈水酸化物を合成し、例1と同様にリチウム-マンガン-アルミニウム複合酸化物を得た。X線回折分析により生成した粉末は单斜晶系の層状岩塩型のLiMnO₂構造であることがわかった。また、粉末の元素分析によりLiMn_{0.93}Al_{0.07}O₂であることがわかった。

【0051】例1と同様に例1と同様にコインセルを作製し、例1と同様に75°C恒温槽中にて、正極活物質1 gにつき1.50 mAで4.3 Vまで定電流充電し、その後4.3 Vの定電圧で充電して充電開始後10時間で4.3 Vの電圧印加を終了しリチウム二次電池を得た。なお、この充電において、4.0 V以上の保持時間は8.8時間であり、4.2 V以上の保持時間は8.3時間であった。

【0052】上記リチウム二次電池を用いて、75°Cにて、正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で上限電圧4.3 Vとして定電流充電し、正極活物質1 gあたり3.0 mAの電流密度で下限電圧2.0 Vとして定電流放電し2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ213 mAh/g、615 mWh/gであった。

【0053】[例8] 75°Cでの電圧保持を行わなかった以外は例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を用い、例1と同様に充放電を行い、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ135 mAh/g、435 mWh/gであった。

【0054】[例9] 75°Cでの電圧保持を行わなかった以外は例3と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を用い、例3と同様に充放電を行い、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ160 mAh/g、505 mWh/gであった。

【0055】[例10] 75°Cでの電圧保持を行わなかった以外は例4と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を用い、例4と同様に充放電を行い、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ92 mAh/g、301 mWh/gであった。

【0056】[例11] 電圧保持の電圧を3.9 Vに変更した以外は例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を用い、例1と同様に充放電を行い、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ155 mAh/g、510 mWh/gであった。

【0057】[例12] 電圧保持の温度を30°Cに変更した以外は例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を用い、例1と同様に充放電を行い、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ150 mAh/g、482 mWh/gであった。

【0058】[例13] 電圧保持を行わなかった他は例6と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を用い、例6と同様に充放電を行い、2サイクル目の放電容量と放電エネルギーを求めたところ、それぞれ180 mAh/g、572 mWh/gであった。

11

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、広い電圧範囲で使用でき、高電流密度での容量が大きく、エネルギー密度が高

12

く、安全性が高く、60°C以上でも使用できる充放電サイクル耐久性が良好なりチウム二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 AA10 BA01 BA02
BA07 BB05 BC01 BC06 BD00
BD01
5H014 AA01 AA06 BB01 BB08 BB12
EE10 HH00 HH04
5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL12
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02
CJ15 CJ16 DJ16 DJ17 HJ02
HJ14 HJ18